

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 63042717
PUBLICATION DATE : 23-02-88

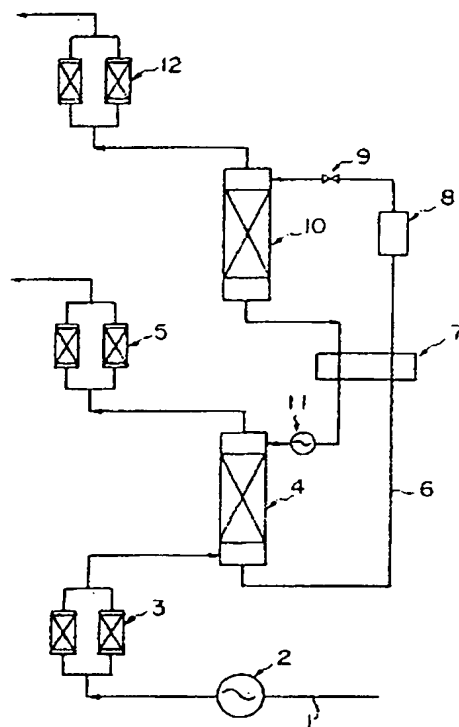
APPLICATION DATE : 07-08-86
APPLICATION NUMBER : 61185646

APPLICANT : NIPPON SANSO KK;

INVENTOR : OKAMOTO HIROSHI;

INT.CL. : B01D 53/14 C01B 13/02 C01B 21/04

TITLE : SEPARATION OF NITROGEN



ABSTRACT : PURPOSE: To enhance the separation efficiency of nitrogen by using a soln. of a complex expressed by $[\text{FeH}(\text{dppe})_2]^+\text{Y}^-$, wherein dppe is ethylenebis(diphenylphosphine) and Y is $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ or ClO_4 , and a specified ligand as an N_2 absorbent.

CONSTITUTION: Raw air is introduced into an adsorption tower 3 from a pipe 1 through a compressor 3, wherein water and CO_2 are absorbed and removed. The air is then introduced into an absorption tower 4, and brought into contact with a soln. of a complex expressed by $[\text{FeH}(\text{dppe})_2]^+\text{Y}^-$, wherein dppe is ethylenebis(diphenylphosphine) and Y is $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ or ClO_4 , and a ligand consisting of one kind among $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, NH_3 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$, and $(\text{CH}_3)\text{CN}$ to absorb N_2 . The air leaving the absorption tower 4 is sent to an adsorption tower 5 to recover the solvent vapor, the liq. N_2 absorbent is passed through a heat exchanger 7 and then heated by a heater 8, the pressure of the absorbent is reduced by a valve 9, the absorbent is sent into a regeneration tower 10 wherein N_2 is liberated and the solvent is regenerated, and the absorbent is returned to the absorption tower 4.

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-42717

⑤ Int.Cl.⁴B 01 D 53/14
C 01 B 13/02
21/04

識別記号

1 0 2

庁内整理番号

8516-4D
A-8216-4G
Z-7508-4G

④ 公開 昭和63年(1988)2月23日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑬ 発明の名称 窒素分離方法

⑰ 特 願 昭61-185646

⑱ 出 願 昭61(1986)8月7日

⑲ 発 明 者 岡 本 宏 神奈川県横浜市磯子区水取沢150-4 磯子台パークハイ
ツ 3-312

⑳ 出 願 人 日本酸素株式会社 東京都港区西新橋1丁目16番7号

㉑ 代 理 人 弁理士 志賀 正武 外2名

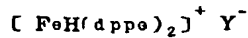
明 細 書

1. 発明の名称

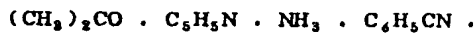
窒素分離方法

2. 特許請求の範囲

次式



(但し、式中 dppe はエチレンビス(ジフェニルホスフィン)であり、Y は $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ または C_6O_4 である。)で表わされる錯体と、



$(\text{CH}_3)_3\text{CN}$ からなる群から選ばれた1種以上の配位子との複合物を窒素吸収液とし、この窒素吸収液に窒素含有ガスを接触させることを特徴とする窒素分離方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

この発明は、空気などの窒素含有ガスから窒素を分離する方法に関する。

〔従来の技術〕

従来、空気などの窒素含有ガスから窒素を分離する方法としては、次のようなものが知られている。

① 液化精溜法

② PSA 法

③ 高分子膜法

液化精溜法は、空気を冷却液化せしめ、各成分ガスの気化温度の差を利用して精溜する方法である。

また、PSA 法は、モレキュラーシーブスなどの吸着剤により加圧空気中の窒素を吸着し、ついで減圧して窒素ガスを吸着剤から脱着する方法である。

さらに、高分子膜法はシリコンポリマーなどの酸素の透過係数の高い高分子膜を用い、空気中の酸素を分離することにより、窒素を得る方法である。

〔発明が解決しようとする問題点〕

この発明は、これら従来の窒素分離法とは根本的に異なる新しい原理に基づいて窒素を分離するものである。

【問題を解決するための手段】

この発明にあつては、 $[\text{FeH}(\text{dppo})_2]^+ \text{Y}^-$ (但し、 dppo はエチレンビス(ジフェニルホスフィン)であり、 Y は $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ または ClO_4 である。)で表わされる錯体と、 $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ 、 $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ 、 NH_3 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{CN}$ の配位子とを溶解した溶液に窒素含有ガスを接触せしめて、窒素錯体を生成させ、この窒素錯体から窒素を離脱させることにより窒素を分離するようにした。

【発明の原理】

例えば、 $[\text{FeH}(\text{dppo})_2]^+ [\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$ (但し、 dppo はエチレンビス(ジフェニルホスフィン)を示す。以下、同じ。)で表わされる錯体がある。この錯体は、中心金属が2価の第1鉄イオンであり、テトラヒドロフラン(以下、THFと略称する。)などの溶媒に可溶で、溶液中でも安定なカチオニクな錯体である。

この錯体は、窒素ガスと反応して窒素錯体 $[\text{FeH}(\text{N}_2)(\text{dppo})_2]^+ [\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$ を形成する。例えば、 $[\text{FeH}(\text{dppo})_2]^+$

(3)

有するのは、中心金属が第1鉄 $\text{Fe}(\text{I})$ の時であつて、第2鉄に酸化されると、可逆的な窒素配位能を失う。この場合は、適切な還元剤を加えるか、電解還元によつて第1鉄に還元しなければならぬ。

次に、具体的操作を示すと、まずTHFなどの溶媒に配位子(L)を添加する。配位子(L)の選択およびその濃度は、操作温度と操作圧力により決められる。ついで、この溶液に $[\text{FeH}(\text{dppo})_2]^+$ を溶解して窒素吸収液とする。この溶液の中では $[\text{FeH}(\text{L})(\text{dppo})_2]^+$ となつてゐる。この吸収液に、加圧した窒素含有ガスを接触させて、 $[\text{FeH}(\text{N}_2)(\text{dppo})_2]^+$ を生成せしめて窒素を吸収させる。

窒素を吸収した溶液をついで減圧し、昇温すれば、窒素が離脱し、再び $[\text{FeH}(\text{L})(\text{dppo})_2]^+$ が生成されて錯体が元に再生される。

このようにして循環サイクルを構成すれば、錯体は、常に窒素(N_2)もしくは配位子(L)が配位した状態となり、配位不飽和な状態はなくなる。

(5)

$[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$ をTHFに溶解させ、この溶液に常温常圧で空気を吹き込むと、元だちに

$[\text{FeH}(\text{N}_2)(\text{dppo})_2]^+ [\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$ が高収率で得られる。この反応は、空気のように酸素が共存する状態でも定量的に進行する。この窒素錯体の配位子である N_2 は、他のニュートラルな配位子(L)と容易に置換することができる。ニュートラルな配位子(L)とは、分極していないか電荷を帯びていない配位子であり、 $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ 、 $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ 、 NH_3 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{CN}$ などがある。

この配位子の置換反応は、配位子(L)の濃度と窒素分圧の大きさに、その平衡関係が決まる。よつて、一定濃度と配位子(L)の一定濃度に対し、窒素分圧が大きい時には $[\text{FeH}(\text{N}_2)(\text{dppo})_2]^+$ が形成され、窒素分圧が小さい時には $[\text{FeH}(\text{L})(\text{dppo})_2]^+$ が形成される。したがつて、この可逆的な配位子の置換反応を利用することによつて窒素を分離することができる。

なお、錯体 $[\text{FeH}(\text{dppo})_2]^+$ が窒素配位能を

(4)

この結果、中心金属(第1鉄)が、共存する酸素などにより酸化されることがなく、安定な錯体として窒素分離に供することができる。

【実施例】

図面は、この発明の窒素分離方法の具体例を示すもので、窒素含有ガスとして空気をを用いるものである。

原料となる空気は、管1から圧縮機2に送られ、ここで $3 \sim 9 \text{ kg/cm}^2 \text{G}$ 程度に加圧される。この加圧空気は、2塔切替式の吸着塔3に導びかれる。吸着塔3には、モレキュラーシーブスが吸着剤として充填されており、原料空気中の水分および二酸化炭素が吸着、除去される。吸着塔3からの空気は、吸着塔4に導びかれる。吸着塔4内の温度は約 35°C とされ、その内部には、気液接触用の充填剤が充填されており、塔3上部から流下する窒素吸収液と加圧空気とが気液接触するようになつてゐる。

この窒素吸収液としては、次のようにして作成したものを使用する。イソブタノールとテトラヒ

(6)

ドロフランとの混合溶媒に $[\text{FeHCl}(\text{dppo})_2]$ を溶解した溶液を作る。ついで、アルゴン雰囲気下で $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ を加えて攪拌する。



$$[\text{FeH}(\text{dppo})_2] + [\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4] + \text{NaCl}$$

溶媒と NaCl を除去したのち、 $[\text{FeH}(\text{dppo})_2]$
 $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ を、ピリジン($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$)が添加し
 であるTHF溶液に溶解し、窒素吸収液とした。

吸収塔4で窒素が吸収されて酸素富化された空気は、2塔切換式の吸着塔5に導かれる。吸着塔5には、活性炭が充填されており、酸素富化空気に同伴されてきた溶媒蒸気はここで、吸着除去され、回収される。吸着塔5からの酸素富化空気は製品ガスとして系外に導出される。

一方、吸収塔4で窒素を吸収した窒素吸収液は、吸収塔4下部より抜かれ、管6を通り熱交換器7に導びかれ、約 55°C まで加温される。さらに、ヒーター8で 65°C まで加熱された窒素吸収液は、弁9で $0.5\text{ kg/cm}^2\text{ G}$ まで減圧され、再生塔10に送られる。再生塔10では、窒素吸収液の昇温

(7)

と窒素分圧の低下により、吸収液から窒素が離脱し、吸収液が再生される。再生された窒素吸収液は、吸収塔10下部から抜かれ、熱交換器7に送られ、冷却されたのち、液ポンプ11で昇圧され、吸収塔4に戻される。

また、再生塔10で離脱した窒素は、2塔切換式の吸着塔12に導びかれる。吸着塔12には活性炭が充填されており、窒素に同伴してくる溶媒蒸気が吸着除去される。吸着塔12からの窒素は製品ガスとすることもできるが、吸着塔3、5、12の加熱再生用ガスとして使用することができる。吸着塔3、5、12から脱着した溶媒は冷却液化して吸収塔4に戻され、再利用される。

このようなプロセスにより、酸素濃度33%の酸素富化空気を得ることができた。

[発明の効果]

以上説明したように、この発明の窒素分離法は、窒素を1つの配位子とする錯体 $[\text{FeH}(\text{dppo})_2]^+$ を用い、配位子の可逆的な置換反応を利用して、窒素含有ガスから窒素を分離するものであるので、

(8)

次のような効果を得ることができる。

- ① 分離プロセスが連続的であるから、エネルギー原単位が低い。
- ② 常温、常圧に近い温和な条件で分離できる。
- ③ 窒素だけが反応に関与するので、分離係数が極めて高く、高純な窒素を得ることができる。
- ④ 反応速度が速く、当量的に反応するので、効率がよく、分離装置をコンパクト化できる。
- ⑤ 起動時間が短くてすむ。
- ⑥ 小容量から大容量まで、任意の大きさの装置が製作できる。

4. 図面の簡単な説明

図面は、この発明の窒素分離方法を実施するに好適な分離装置の一例を示す概略構成図である。

- 1 …… 管
- 2 …… 圧縮機
- 4 …… 吸収塔
- 7 …… 熱交換器
- 8 …… ヒーター

(9)

- 9 …… 弁
- 10 …… 再生塔
- 11 …… 液ポンプ

出願人 日本酸素株式会社

